Duplicate

COOPER MED. COLLEGE San Francisco

Untersuchungen

über einige

Derivate des Sulfobenzids und Sulfobenzolchlorürs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde,

welche nebst beigefügten Thesen

mit

Zustimmung der hochlöblichen philosophischen Facultät

der Universität Greifswald

am 7. September 1866

in lateinischer Sprache öffentlich vertheidigen wird

Heinrich Ostrop

aus Buer.

Opponenten:

R. Niemann, Dr. med.

Rob. Otto, Dr. phil. et priv. doc.

R. von Rummel, rerum cameral. stud.

Greifswald, 1866.

Druck von F. W. Kunike in Greifswald.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153715_0533

I.

Ueber die bei Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid entstehenden Producte.

Als Mitscherlich*) im Jahre 1834 auf Benzol Schwefelsäureanhydrid einwirken liess, erhielt er bekanntlich einen krystallisirbaren Körper, den er für eine Verbindung des Kohlenwasserstoffes Benzid mit Schwefligsäureanhydrid hielt und nannte ihn dementsprechend Sulfobenzid. Lange Zeit blieb dieser Körper unbeachtet, bis ihn endlich Gericke**) im Jahre 1856 in grösseren Mengen darstellte und durch das Studium seiner wichtigsten Zersetzungsproducte seine typische Formel und seine Stellung im Systeme feststellte.

Unter anderen Reagentien liess er auch Chlor auf Sulfobenzid einwirken, konnte aber die hier-

*) Ann. der Chemie und Pharm. XII, 308.
**) ibid. XCV 389, C 201.

durch entstehenden Producte wegen Mangel a Material nur oberflächlich untersuchen. Die An gaben, die von Gericke darüber vorliegen, sind i Kürze zusammengefasst, folgende:

Durch Behandlung von Sulfobenzid mit trocke nem Chlor bei gewöhnlicher Temperatur im zer streuten, schneller im directen Sonnenlicht, ode auch, wenn man Sulfobenzid im zerstreuten Licht bei seinem Schmelzpuncte mit Chlor behandelt, er hält man Sulfobenzidbichlorür $C_{12}H_{10}SO_2$, 4Cl*) als öligen, in Alkohol und Aether, aber nicht i Wasser löslichen, ungefähr bei 150° unzersetzt sie denden Körper. Erhitzt man dieses Produc rasch über seinen Siedepunkt, so zerfällt es i Salzsäure und eine neue Verbindung, Chlorsul fobenzid, nach folgender Gleichung:

$$C_{12}H_{10}SO_2,\ 4Cl - 2HCl = C_{12}H_8Cl_2SO_2$$

Chlorsulfobenzid.

Dasselbe Product erhält man durch Digestion des Sulfobenzidbichlorürs mit weingeistigem Kali hydrat. Das hieraus resultirende Chlorsulfobenzid besteht aus mikroscopischen, farblosen Nadeln, die die bei 152° C. schmelzen, schon unter ihrem Schmelz punkte unzersetzt sublimiren, sich in Aether und Alko hol, nicht in verdünnten Säuren und Alkalien lösen

Es schien mir nun von Interesse, diese spärlichen Resultate mit Anwendung grössere

*) C = 12 S = 32 O = 16.

Mengen Materials einer erneuten Prüfung zu unterziehen, um sowohl die Richtigkeit derselben zu untersuchen, als auch die Zersetzungsproducte dieser Körper kennen zu lernen. Und unter diesen wäre namentlich das durch Einwirkung von Natrium auf Chlorsulfobenzid möglicherweise entstehende Product einer Berücksichtigung werth. Da bekanntlich Fittig*) nachgewiesen hat, dass durch Einwirkung von Natrium auf Monobrombenzol ein Kohlenwasserstoff, Diphenyl, entsteht nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5Br + 2\,Na = 2\,NaBr + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}:$$

so müsste man, wenn dem oben erwähnten Chlorsulfobenzid die Molekularformel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ SO_2 \\ C_6H_4Cl \end{matrix}\right\}$$

zukäme, in analoger Weise durch Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam auf diese Substanz ein Sulfodiphenylen nach folgender Gleichung erhalten:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ SO_2 \\ C_6H_4Cl \end{matrix}\right\} + 2\,Na = 2\,NaCl + \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ SO_2 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\}$$

Sulfodiphenylen.

*) Ann. CXXI, 361 und CXXIV, 275.

Leider war es mir aber nicht möglich, di
Richtigkeit dieser Ansicht experimentell zu prüfe
indem es mir, wie ich gleich hier bemerken wil
nicht gelang, die von Gericke beschriebenen Körpe
aus dem Sulfobenzid zu erhalten. Die von mi
genau nach den Angaben Gerickes und unte
Anwenduug nicht unbeträchtlicher Mengen Sulfo
benzids angestellten Versuche führten zu wesen
lich verschiedenen Resultaten.

A.

Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid bei höherer Temperatur und im zerstreuten Lichte.

Leitet man über getrocknetes Sulfobenzid*) i
zerstreuten Lichte bei gewöhnlicher Temperatu
trocknes oder feuchtes Chlorgas, so findet durch
aus keine Einwirkung statt; anders verhält sic
aber Sulfobenzid gegen Chlor, wenn man erstere
bis nahe an seinen Schmelzpunkt auf 120 bis 130
C. erhitzt. Hierbei destillirte im Chlorstrom
nach und nach eine gelbe, ölige Flüssigkeit über
während in der Retorte schliesslich nur ein seh
geringer, bräunlicher Rückstand, der wahrschein

*) Das Sulfobenzid war durch Einwirkung von SO_3 au
reines Benzol (Siedep. 80—82° C) gewonnen und aus Alkoho
einmal umkrystallisirt worden.

lich von den im angewendeten Sulfobenzid enthaltenen Verunreinigungen herrührte, zurückblieb. Das dickflüssige Destillat, welches einen dem Sulfobenzolchlorür ähnlichen Geruch zeigte, wurde fractionirt. In dem Destillat unter 150° C. war, wie die Eigenschaften desselben bekundeten, Chlorbenzol enthalten; denn durch wiederholtes Fractioniren auf einen constanten Siedepunkt von 134° gebracht, gleicht dieses Product dem durch Einwirkung von Chlor direct aus Benzol entstehenden Monochlorbenzol. Es ist eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche. Durch anhaltendes Kochen mit weingeistigem Kali wurde es nicht zersetzt. Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,1765 Grm des Productes gaben mit Kupferoxyd und schliesslich im Sauerstoffstrome verbrannt 0,4100 CO_2 = 0,1182 C entspr. 63,4% Kohlenstoff und 0,0800 H_2O = 0,0088 H entspr. 5,0% Wasserstoff.

II. Zur Chlorbestimmung wurden 0,2265 Grm. angewendet und diese lieferten mit Kalk verbrannt 0,2850 Ag Cl = 0,07135 Cl entspr. 31,5% Chlor.

Dies stimmt zur Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

	Ber.		Gefunden.
C_6	— 72	— 64,0	63,4
H_5	— 5	— 4,4	5,0
Cl	— 35,5	— 31,6	31,5
	112,5	100,0.	

Von 150° stieg das Thermometer beim Fractioni ren rasch auf 230° C. Aus dem zwischen 23(und 250° Siedenden wurde das Chlorproduct nicl durch fractionirte Destillation rein darzustellen ver sucht, weil dabei Zersetzung stattfindet, sonder wurde, indem es dem Geruche nach dem Sulfo benzolchlorür zu sein schien, durch Kochen mi Kalilauge in sulfobenzolsaures Kalium

$$\left.\begin{matrix} C\,H_5 \\ SO_2 \\ K \end{matrix}\right\} O$$

übergeführt und dieses durch Umkrystallisiren au absolutem Alkohol von dem nebenbei gebildete Chlorkalium getrennt. Dieses Kaliumsalz krystalli sirte in kleinen, weissen, stark glänzenden, in kal tem Weingeist schwer, in Wasser leicht löslichen rhombischen Tafeln. Das aus Alkohol erhaltene lufttrockne Salz enthielt noch 6 bis 6,2% Wasser welches es bei 140° C. vollständig verlor.

I. Bei der Kaliumbestimmung ergaben 0,197(Grm. des bei 140° getrockneten Salzes 0,086 SK_2O_4 = 0,03855 K entspr. 19,6% Kalium.

II. Mit chroms. Blei verbrannt gaben 0,290(

Grm. des getrockneten Salzes 0,3885 CO_2 = 0,1059 C entsprechend 36,5% C und 0,075 H_2O = 0,00833 H entspr. 2,9% Wasserstoff.

Diese Resultate stimmen für die Formel des sulfobenzolsauren Kaliums

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ K \end{matrix}\right\} O$$

	Ber.		Gefunden.
C_6	— 72 —	36,7	36,5
H_5	— 5 —	2,6	2,9
K	— 39 —	19,9	19,6
S	— 32 —	16,3	
O_3	— 48 —	24,5	
	196,0	100,0	

Nach diesen gewonnenen Resultaten besteht also das bei Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid bei 120 bis 130° C. erhaltene Destillat aus Monochlorbenzol und Sulfobenzolchlorür und da keine anderen Producte auftraten, so verläuft die Reaction in folgender Weise:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} + 2\,Cl = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

In analoger Weise wird, wie R. Otto*) bereits

*) Ann. der Chemie und Pharmac. CXXXV, 154.

nachgewiesen, Sulfobenzid bei Behandlung mi Phosphorchlorid zersetzt, nämlich nach Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} + PCl_5 = PCl_3 + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Es könnte nun noch der Einwand gemach werden, dass das bei der Behandlung des Sulfo benzids mit Chlor resultirende Destillat eine einzig chemische Verbindung sei, welche erst bei de Destillation eine Spaltung in Monochlorbenzol un Sulfobenzolchlorür erleide; allein dem ist nicht so Trägt man nämlich das Destillat in weingeistig Kalilauge, so zersetzt sich nur ein Theil, es ent steht dabei sulfobenzolsaures Kalium, und Chlor benzol bleibt unzersetzt und lässt sich durch Zu satz von Wasser abscheiden.

Bei Wiederholung des Versuches gelangte ich zu denselben Resultaten.

B.

Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid im directen Sonnenlichte bei gewöhnlicher Temperatur

Im directen Sonnenlichte wirkt Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Sulfobenzid ein. Es wurde in eine trockene, tubulirte Retorte, die mit einer tubulirten Vorlage verbunden war, eine angemessene Quantität Sulfobenzid hineingebracht

und hierüber bei hellem Sonnenlichte trockues Chlor geleitet. Hierbei verwandelte sich alsbald das lockere Sulfobenzid unter beträchtlicher Temperaturerhöhung in eine breiige Masse, die nach und nach, beim fortgesetzten Einleiten von Chlor, flüssiger wurde; zugleich setzten sich aber auch an der inneren Wandung der Retorte und im Halse derselben wasserhelle Krystalle ab, die durch Chlor keine weitere Veränderung erlitten. Auch auf dem Boden der Retorte lagerte sich allmählig eine reichliche Menge von Krystallen ab. Als die grösste Menge des Chlorgases nicht mehr absorbirt zu werden schien, unterbrach ich die Operation und trennte zunächst die in der Retorte vorhandenen Krystalle vermittelst eines mit einem Asbest-Pfropfen verstopften Trichters von der oeligen Flüssigkeit, und nachdem jene durch Abwaschen mit kleinen Mengen Aethers und Pressen zwischen Papier oberflächlich gereinigt waren, wurden sie aus vielem heissen, absoluten Alkohol umkrystallisirt und waren so, über Schwefelsäure getrocknet, zur Analyse geeignet.

I. 0,1945 Grm. der über SH_2O_4 getr. Sbstz. lieferten mit chroms. Blei verbr. 0,1540 CO_2 = 0,0422 C entspr. 21,7% C und 0.0280 H_2O = 0,00311 H entspr. 1,6% H.

II. 0,2765 Grm. gaben 0,211 CO_2 = 0,05755 C entspr. 20,8% C nnd 0,038 H_2O = 0,00422 H entspr. 1,5% H.

III. 0,2915 Grm. gaben 0,2275 CO_2 = 0,06205 C

entspr. 21,2% C und 0,047 H_2O = 0,00522 H entspr. 1,7% H.

IV. Bei der Chlor-Bestimmung gaben 0,0269 Grm. Substz. (Lfttr.) 0,838 Ag Cl = 0,2072 Cl entspr. 76,8% Cl.

V. 0,2585 Grm. gaben 0,798 Ag Cl. = 0,19904 Cl entspr. 77,0% Chlor.

Diese Resultate stimmen für die Formel $C_6H_5Cl_7$.

Ber.		Gef.
C_6 = 72	— 22,1	21,2; 20,8; 21,7.
H_5 = 5	— 1,5	1,7; 1,5; 1,6.
Cl_7 = 248,5	— 76,4	77,0; — 76,8.
325,5	— 100,0	

Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether und nur in vielem, heissem Alkohol löslich; sie haben die Form quadratischer Prismen erster Ordnung mit dem Verhältniss der Achsen a : a : ∞ c oder kurz ∞ P. Die Farbe derselben ist weiss und stark glänzend. Sie schmelzen bei 255° C. und die geschmolzene Masse erstarrt beim Abkühlen strahlig. Wiederholtes Umkrystallisiren änderte den Schmelzpunkt nicht. Der Körper ist unzersetzt sublimirbar mit Beibehaltung des eben erwähnten Schmelzpunktes und konnte auch auf diese Weise rein erhalten werden.

Die von den vorhin beschriebenen Krystallen ablaufende Mutterlauge ist ein dickflüssiges Oel, bedeutend schwerer als Wasser, von weingelber Farbe,

und in Aether und Alkohol mit gleicher Farbe leicht löslich. Es besitzt einen unangenehmen, moderigen und ungemein haftenden Geruch und angezündet brennt es mit stark russender, am Grunde hellgrün gesäumter Flamme. Mit Wasser geschüttelt wird es trübe und milchfarbig, nimmt aber, ohne sich hierdurch zersetzt zu haben, nach längerem, ruhigem Stehen die ursprüngliche Farbe wieder an. Um zugleich noch eine etwaige Zersetzung des Oels, welches mit Wasser gewaschen war, durch die Analyse nachzuweisen, wurde sowohl das ursprüngliche Oel, als auch das mit Wasser gewaschene unter den Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure und Kalistückchen gestellt, evacuirt und zur Analyse verwendet. Nach längerem Stehen hatten sich am Boden beider mit dem betreffenden Oel gefüllten Schälchen Krystalle abgesetzt, die sich beim Schütteln wieder lösten.

Bei der Elementaranalyse gab dieses Oel mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei und schliesslich im Sauerstoffstrome verbrannt folgende Resultate:

I. 0,1975 Grm. des ursprünglichen Oels lieferten 0,2005 $CO_2 = 0{,}0547$ C entspr. 27,7% C und 0,034 Grm. $H_2O = 0{,}00378$ H entspr. 1,9% H.

II. Bei der Chlor-Bestimmung gaben 0,283 Grm. des Oels mit Kalk verbrannt 0,7600 Ag Cl = 0,188 Cl entspr. 66,5% Cl.

III. Von demselben Oel gaben bei der Schwefelbestimmung in einer Glasröhre mit Soda und

Salpeter-Mischung 0,0575 $SBaO_4$ = 0,000789 S entspr. 2,6% S.

Gleiche Resultate fand ich auch bei der Analyse des Oels, welches wiederholt mit Wasser gewaschen war.

1) Es gaben nämlich 0,1970 Grm. desselben bei einer Elementaranalyse gleich der oben erwähnten ausgeführt 0,1995 CO_2 = 0,0544 C entspr. 27,6% C und 0,0365 H_2O = 0,00405 H entspr. 2,05% H.

2) Zur Chlor-Bestimmung wurden angewendet 0,2775 Grm. des Oels und diese gaben 0,741 AgCl = 0,1826 Cl entspr. 65,8% Chlor.

3) 0,1875 Grm. des Oels gaben bei der Schwefelbestimmung 0,0615 $SBaO_4$ Baryum = 0,008455 S entspr. 2,9% S.

Die Resultate der Analyse beider Oele sind, wie man sieht, ganz gleich und stimmen für die Formel

$$C_{30}H_{25}Cl_{23}SO_2.$$

	Ber.	Gef.
C_{30}	— 360 — 28,4	27,7 — 27,6
H_{25}	— 25 — 1,90	1,9 — 2,05
Cl_{23}	— 816,5 — 64,62	2,6 — 2,9
S	— 32 — 2,54	66,5 — 65,8.
O_2	— 32 — 2,54	
	1265,5 100,0.	

Der geringe Gehalt des Products an Schwefel deutet darauf hin, dass dasselbe entweder unzersetztes Sulfobenzid gelöst, oder geringe

Mengen von Sulfobenzolchlorür beigemengt enthält. In der Meinung, dass Letzteres der Fall sei, entspricht die theoretisch berechnete Formel $C_{30}H_{25}Cl_{23}SO_2$ einem Gemisch von drei Theilen $C_6H_5Cl_5$, einem Theil gelösten $C_6H_5Cl_7$ und einem Theile

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

Auch konnte ich wegen des geringen Gehaltes an Schwefel mit Sicherheit annehmen, dass sämmtliches Sulfuryl (SO_2) durch Chlor vertrieben werde. Um dies aber in der Wirklichkeit nachzuweisen, behandelte ich von Neuem eine geringe Menge Sulfobenzids mit Chlor im directen Sonnenlichte und leitete das entweichende Gas aus der Vorlage direct in Wasser. In diesem war nun in der That Schwefelsäure durch die gewöhnlichen Reagentien nachzuweisen, indem SO_2 durch chlorhaltiges Wasser höher oxidirt wurde. In welcher Form das SO_2 austritt, konnte natürlich nicht ermittelt werden, weil solches durch die Gegenwart des überschüssigen Chlors verhindert wurde.

Als nur noch geringe Spuren von Schwefelsäure zu erkennen waren, unterbrach ich die Ueberleitung von Chlor, trennte in der oben beschriebenen Weise das Oel von den Krystallen und untersuchte ersteres auf seinen Schwefelgehalt.

0,6375 Grm. des Oels gaben in einer Glasröhre mit Soda- und Salpeter-Mischung verbrannt 0,0837

$SBaO_4 = 0{,}011475$ S entspr. 1,8% S. Vergleicht man diesen Schwefelgehalt mit dem früher gefundenen, so sieht man sich berechtigt, anzunehmen, dass durch fortgesetztes Einleiten von Chlor sämmtliches Sulfuryl austritt, und dass das Sulfobenzid bei Behandlung mit Chlor im Sonnenlichte zunächst in derselben Weise sich zersetzt, wie im zerstreuten Licht bei Erwärmung desselben bis nahe an seinen Schmelzdunkt, nämlich nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} + 2Cl = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

Es spaltet sich das Sulfobenzid mit Chlor, indem es zuerst ein Molekul desselben aufnimmt, in Sulfobenzolchlorür und Monochlorbenzol. Auf jedes dieser beiden Producte wirkt dann weiter das Chlor molekularisch, und zwar wird bei dem Sulfobenzolchlorür zunächst das Sulfuryl, welches zweiatomig ist, durch ein Molekul Chlor ersetzt und jenes alsdann höher chlorirt, woraus schliesslich ein fester Körper mit dem Radical Phenyl (C_6H_5) und sieben Atomen Chlor und ein öliges Product, das annähernd einer Verbindung vom Radical Phenyl und fünf Atomen Chlor entspricht und den ersten festen Körper mit 7 Atomen Chlor gelöst enthält, resultiren. Demgemäss geht also die Zersetzung des Sulfobenzids mit Chlor in einer ganz anderen Weise vor sich, als Gericke sie angegeben hat. Wahrscheinlich hat wohl eine Verwechselung

der Analysen bei ihm stattgefunden, indem er die Resultate des Oels für die Zusammensetzung des festen Körpers angenommen, zumal dem Oel, das ein Gemisch von Sulfobenzolchlorür und Chlorbenzol war, die Formel $C_{12}H_{10}Cl_2SO_2$ zukommt und Gericke für den festen Körper 50,17% C, 2,8% H und 27,7% Cl gefunden haben will.

Berechnet.	Gericke fand:
$C_{12} - 49,8$	50,17
$H_{10} - 3,5$	2,8
$Cl_2 - 24,5$	24,7
$S - 11,1$	
$O_2 - 11,1$	
100,0.	

Da nun meine gewonnenen Resultate sich wesentlich anders gestalteten, als wie sie Gericke angegeben, so war es mir auch nicht möglich, die eingangs ausgesprochene Idee zu verwirklichen.

Um nun noch die Natur und das Wesen des vorhin besprochenen Oels näher zu prüfen, wurde dasselbe in einer tubulirten, mit aufrechtstehendem Liebigschen Kühler verbundenen Retorte nach und nach durch eine Trichterröhre mit weingeistigem Kali versetzt. Anfangs war die Einwirkung schwach, steigerte sich aber bis zu grosser Heftigkeit bei Temperaturerhöhung der Masse, so dass das weingeistige Kali nur tropfenweise zugesetzt werden durfte. Als keine Einwirkung mehr wahrzunehmen

war, liess ich die Masse, die alkalisch reagirte, sich vollständig abkühlen, wobei sich schon aus der Lösung Krystalle absetzten. Der gesammte Inhalt der Retorte wurde sodann filtrirt und der Niederschlag in folgender Weise weiter behandelt. Da derselbe neben Chlorkalium noch andere organische Substanzen enthält, so habe ich ihn mit siedendem Aether mehrmals ausgezogen, bis dieser farblos ablief und verdunstet keinen Rückstand mehr hinterliess. Eine nochmalige Behandlung mit kochendem Alkohol war fruchtlos. Die aetherische Lösung wurde bis zur Grenze der Krystallisation abdestillirt und die rückständige Lösung erkalten gelassen. Hieraus krystallisirten zolllange, äusserst feine und ungewöhnlich leichte Nadeln, die durch wiederholtes Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle ein schönes, seidenglänzendes Aussehen bekamen. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 215° C. Die Analyse ergab Folgendes:

I. Mit chroms. Blei verbrannt gaben 0,1990 Grm. der Substanz 0,2035 CO_2 = 0,056045 C entspr. 28,1% C und 0,0195 Grm. Wasser = 0,00217 H entspr. 1,09 H.

II. Zur Chlorbestimmung wurden angewendet 0,184 Grm. der Substanz und diese gaben 0,436 Ag Cl = 0,1325 Cl entspr. 71,3% Cl.

III. 0,1580 Grm. gaben 0,1650 CO_2 = 0,045 C entspr. 27,0% C und 0,019 H_2O = 0,0021 H entspr. 1,24% H.

VI. 0,2215 Grm. der Substanz gaben bei der Chlor-Bestimmung 0,6390 $AgCl = 0,158$ Cl entspr. 71,29% Cl.

V. 0,2370 Grm. der Substanz 0,2390 Grm. CO_2 = 0,06518 H. entspr. 27,6% C und 0,0125 H_2O = 0,0014 H. entspr. 0,54% H.

Vorstehende Resultate der Analyse stimmen zur Formel C_6HCl_5.

	Ber.	Gef.				
		I	II	III	IV	V
$C_6 =$	72 — 28,7	28,1	— 27,0	—		27,6
$H =$	1 — 0,4	1,09	— 1,24	—		0,54
$Cl_5 =$	177,5 — 70,89	—	71,3	-- 71,29		—

Als die Mutterlauge von diesen Krystallen eingedampft wurde, schied sich schliesslich ein Oel ab, das beim Erkalten krystallisirte und zwar auch nadelförmig. Diese Krystalle sind bedeutend schwerer und schmelzen schon bei 83,5° Cels., sind aber den leichten Krystallen isomer, wie die Analyse ergab.

Mit chroms. Blei verbr. lieferten 0,2250 Grm. der Substanz 0,2295 $CO_2 = 0,0626$ C enspr. 28,13% C und 0,0205 $H_2G = 0,00226$ H. entspr. 1,02% H. Das Filtrat vom Chlorkalium- etc. Niederschlage wurde mit vielem Wasser versetzt und geschüttelt. Beim ruhigen Stehen sammelte sich am Boden der Dekantir-Flasche ein braunes Oel, das sich mit weingeistigem Kali nicht mehr zersetzte. Dieses Oel

löslich in Aether und Alkohol, wurde in Aether g
löst, mit Thierkohle entfärbt und, nach vollständig
Entfernung des Aethers durch Destillation und Ve
dampfen, fractionirt.

Bis 170° C. stieg das Thermometer langsam ur
es destillirte wenig über; dann stieg es rasch b
243° C., wo der Siedepunkt eine Weile constant blie
Bei 243° wurde die Vorlage gewechselt. Von 24
stieg der Siedepunkt auf 252° und schwankte zw
schen 252 und 260° Cels. Das Destillat von 252 b
260° wurde beim Abkühlen fest und krystallinisch
Die Krystalle, durch mehrmaliges Umkrystallisire
aus heissem, absolutem Alkohol gereinigt, sin
wasserhell, schmelzen bei 32 bis 33° Cels., habe
prismatische Form und einen eigenthümlichen, nicht
unangenehmen Geruch, der dem der Früchte de
Rosa canina sehr gleicht.

Hinsichtlich der Zusammensetzung gab die Ana
lyse folgende Resultate:

I. 0,2025 Grm. der lufttrocknen Substanz lie
ferten mit chroms. Blei verbr. 0,129 CO_2 = 0,0624
entspr. 30,8% C. und 0,0240 H_2O = 0,0026 H d.
1,17% H.

II. 0,3120 Grm. gaben mit Kalk verbrann
0,8400 AgCl = 0,2076 Cl entspr. 66,5% Cl.

III. 0,2825 Grm. gaben 0,3235 CO_2 = 0,0882
entspr. 31,3% C und 0,0395 Wasser = 0,00439
entspr. 1,5% H.

IV. 0,2145 Grm. Substanz gaben 0,5690 AgC
= 0,1407 Cl entspr. 65,6% Cl.

V. 0,2780 Grm. Substanz lieferten 0,3330 CO_2 = 0,09082 C. entpr. 32,7% C. und 0,0300 H_2O = 0,00333 H. entspr. 1,2% Wasserstoff.

Die Ergebnisse der Analyse stimmen für die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6\ H_2\ Cl_3 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Ber.			Gef.				
			I	II	III	IV	V
C_6	72	33,333	30,8	—	31,3	—	32,7
H_2	2	0,92	1,17	—	1,5	—	1,2
Cl_4	142	65,74	—	66,5	—	65,6	—
	216	100,0.					

Das Destillat unter 252° C. blieb bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und nur in einer Kältemischung von salpeters. Ammonium wurde es theilweise fest. Im flüssigen Zustande ist das Product wasserhell, stark Licht brechend und schwerer als Wasser. Der Analyse gemäss hatte das Destillat von 243 bis 252° Cels. 39,8% C 3,4% H und 56,8% Cl; während das noch niedriger siedende Product 51,75% C, 4,075% H und 44,1% Cl enthielt. Das Destillat besteht aus Chlorsubstituten des Benzols.

Durch wiederholtes Fractioniren würde ich aus dem flüssigen Product Verbindungen mit constanten Siedepunkten erhalten haben; allein da derartige Chlor-Substitutions-Producte des Benzols schon von Lesimple, Jungfleisch u. a. genau untersucht sind,

so habe ich das flüssige Destillat einer Reinigu durch Fractioniren nicht mehr unterworfen, sonde meine Untersuchungen hierüber vollständig abg brochen, dagegen habe ich das Verhalten des Su fobenzolchlorürs gegen verschiedene Reagentie studirt und theile in Folgendem die erzielten R sultate mit.

II.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Sulfoben zolchlorür.

In der Hoffnung, das Atom Chlor in Sulfoben zolchlorür

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

durch geeignete Behandlung mit Natriumamalgan durch Natrium ersetzen zu können, löste ich reine Sulfobenzolchlorür *) in Alkohol und setzte zu diese Lösung nach und nach feinzertheiltes Natrium amalgam, bis keine Einwirkung mehr stattfand

*) Das angewandte Sulfobenzolchlorür war aus chemisch reinem sulfobenzols. Kalium und Phosphorchlorid dargestellt indem von beiden Theilen gleiche Moleküle in einer Schal zusammen gerieben das Product auf dem Sandbade zur Ver treibung von $POCl_3$ erhitzt und der Rückstand ($C_6H_5SO_2Cl$ durch Waschen mit Wasser gereinigt worden war.

Die Zersetzung ging äusserst energisch vor sich, verlief aber in ganz anderer Weise als ich vermuthet hatte. Indem nämlich der Alkohol an der Zersetzung Theil nahm, bildete sich aus dem Sulfobenzolchlorür und Natriumamalgam Sulfobenzolsaures Natrium.

Nimmt man dagegen als Lösungsmittel für Sulfobenzolchlorür Wasser- und Alkohol-freien Aether, so verläuft die Reaction in der Weise, dass auf ein Molekul Sulfobenzolchlorür zwei Molekule Natriumamalgam wirken, wodurch die zwei Atome Quecksilber im metallischen Zustande sich abscheiden und das eine Atom Natrium an die Stelle von Chlor in Sulfobenzolchlorür tritt, das andere sich mit dem ausgetretenen Atom Chlor zu Chlornatrium vereinigt. Um chemisch reinen Aether zu erhalten, wurde eine Menge gewöhnlichen Aethers mit Chlorcalcium vollständig entwässert, sodann bis auf einen nicht geringen Rückstand, der den höher siedenden Alkohol zum Theil enthielt, abdestillirt und schliesslich vermittelst Natrium vom Reste des Alkohols möglichst befreit.

Um nun die letztgenannte Reaction von Natriumamalgam auf Sulfobenzolchlorür näher zu prüfen, löste ich nahezu 200 Grm. Sulfobenzolchlorür in diesem Wasser- und Alkohol-freien Aether und versetzte die Lösung in einer tubulirten Retorte, die mit einem aufrecht stehenden Liebigschen Kühler verbunden war, nach und nach mit kleinen Mengen feinzertheilten Natriumamalgam's, während dessen

die Retorte von Aussen abgekühlt werden musste, indem die Einwirkung so heftig war, dass der Aether zu sieden begann. Die Eintragung von Natriumamalgam wurde so lange fortgesetzt, als ein Tropfen der Masse auf Zusatz von Wasser den charaktristischen Geruch nach Sulfobenzolchlorür nicht mehr zu erkennen gab und die Lösung nicht mehr sauer, sondern alkalisch oder doch wenigstens neutral reagirte. Sodann wurde der Aether durch Destillation entfernt und die trockne, poröse Masse mit möglichst wenigem Wasser versetzt, wodurch sich metallisches Quecksilber am Boden des Gefässes ansammelte und die gebildeten Salze in Lösung gingen. Um die Säure des organischen Salzes abzuscheiden, wurde die wässerige Lösung mit Salzsäure versetzt. Nach 24stündigem Stehen hatte sich die Säure in hübschen Krystallen an der Gefässwand abgesetzt. Diese Krystalle wurden durch Filtration gesammelt, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollständig gereinigt, zwischen Fliesspapier gepresst, über Schwefelsäure getrocknet, fein zerrieben und so zur Analyse verwendet.

I. 0,1860 Grm. der Säure gaben mit chroms. Blei verbrannt 0,3480 CO_2 = 0,0949 C entspr. 50,9% C und 0,077 H_2O = 0,008556 H entspr. 4,6% H.

II. Zur Schwefelbestimmung wurden 0,2105 Grm. der Säure in einer Glasröhre mit Soda und Salpeter verbrannt und diese gaben 0,3420 $SBaO_4$ = 0,04694 S entspr. 22,3% Schwefel.

Dies entspricht der Formel:

$$C_6H_6SO_2$$

	Ber.	Gefunden
C_6	$= 72 - 50{,}7$	50,9
H_6	$= 6 - 4{,}3$	4,6
S	$= 32 - 22{,}5$	22,3
O_2	$= 32 - 22{,}5$	
	142 100,0.	

Diese Verbindung verhält sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Sulfobenzolsäure wie die Aethylschwefelsäure zur äthylschwefligen Säure und kann füglich mit dem Namen benzylschweflige Säure bezeichnet werden. So nennt sie auch Kalle*), der dieselbe Säure erhielt, als er Benzylsulfonchlorid und Aethylzink auf einander einwirken liess, um eine acetonartige Verbindung von der Form

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_2$$

zu bekommen nach der theoretischen Gleichung:

$$(C_6H_5)\ [SO_2]\ Cl + (C_2H_5)\ Zn =$$

Benzylsulfonchl. Aethylzink

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_5 + Zn\,Cl.$$

*) Ann. CXIX, 157.

Kalle bekam statt des acetonartigen Produc benzylschwefligsaures Zink nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Zn \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Zn \end{matrix}\right\} SO_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

und schied aus dem Zinksalz die freie Säure al die dieselben Eigenschaften zeigte, wie das Produc welches ich durch Einwirkung von Natriumamalgan auf Sulfobenzolchlorür in rein ätherischer Lö sung erhielt.

Die benzylschweflige Säure krystallisirt au heisser, wässeriger Lösung in langen, farblosen, deut lich erkenntbaren Scalenoedern, die meistens stern förmig gruppirt sind. Sie ist schwer löslich in kal tem, leicht dagegen in kochendem Wasser; Alkoho und Aether lösen sie schon in der Kälte. Scho über 100° C. zersetzt sie sich und schmilzt bis 68 Cels. An der Luft, und sogar über Schwefelsäur wird sie feucht, zerfliesst alsbald, und wird schliess lich wieder fest. Im aufgelösten Zustande reagir und schmeckt sie stark sauer und Lackmuspapie wird anfangs geröthet, später aber gebleicht.

Da die Salze dieser Säure von Kalle bereit dargestellt und beschrieben sind, so habe ich be sonders das chemische Verhalten der benzyl schwefligen Säure untersucht und theile hierübe folgende Beobachtungen mit. Durch Liegen an de Luft oder in Sauerstoff-haltigen Gefässen wird di

Säure leicht verändert, sie nimmt, wie schon oben erwähnt, Sauerstoff und Wasser auf, wodurch sie zunächst feucht wird, zerfliesst und wieder federfahnenförmig krystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei 20° und nehmen von Neuem Wasser auf. Nachdem die Säure eine geraume Zeit an der Luft und dann über Schwefelsäure unter der Glasglocke gelegen hatte, habe ich eine Elementar-Analyse derselben gemacht und folgende Resultate erlangt:

0,3170 Grm. der Säure gaben, mit Kupferoxyd und vorgelegtem chroms. Blei und schliesslich im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,4490 $CO_2 = 0,12245\,C$ entspr. 38,6% C und 0,1595 $H_2O = 0,001772\,H$ entspr. 5,58% H.

Dies stimmt zur Formel:

$$2\left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O\Big) + 3H_2O.$$

	Ber.	Gefunden.
C_{12}	= 144 — 38,91	C = 38,6
H_{18}	= 18 — 4,87	H = 5,5
S_2	= 64 — 17,3	
O_9	= 144 — 38,92	
	370 100,0.	

Ueberdies habe ich noch die Säure durch Eintragen von kohlens. Baryum ins Baryumsalz übergeführt, letzteres bei 140° Cels. getrocknet und analysirt.

0,178 Grm. des getr. Baryumsalzes lieferte 0,0030 $S Ba O_4 = 0{,}054682$ Ba entspr. 30,7% Baryum. Der theoretischen Formel $C_{12} H_{10} Ba S_2 O_6$ gemäss sollte es 30,4% Baryum enthalten, um Sulfobenzolsaures Baryum zu sein.

Wegen der leichten Sauerstoff-Aufnahme der benzylschwefligen Säure kann dieselbe nur in zugeschmolzenen Glasröhren oder in hermetisch verschliessbaren Gefässen aufbewahrt werden. Auch durch Zusammenbringen mit Salpetersäure verwandelt sie sich unter Aufnahme von O in Benzolschwefelsäure. Anders ist aber die Einwirkung der *rauchenden* Salpetersäure auf benzylschweflige Säure.

Benzylschweflige Säure wurde so lange tropfenweise mit rauchender Salpetersäure versetzt, bis keine Wechselwirkung mehr zu bemerken war, und alsdann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade gelinde gemärmt. Als sie eine hellgelbe Farbe angenommen, wurde sie mit Wasser versetzt, wobei sich eine weisse, harzige Masse abschied, während die Flüssigkeit eine hellgrüne Färbung annahm. Es wurde filtrirt, der Niederschlag in heissem Alkohol gelöst und durch nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen gereinigt. Zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet wurden die Krystalle im fein zerriebenen Zustand zur Analyse verwendet.

I. 0,2225 Grm. der fein geriebenen Substanz gaben mit chroms. Blei und vorgelegtem, metal-

lischem Kupfer 0,3910 CO_2 = 0,106636 C entspr. 47,9% C und 0,0755 H_2O = 0,0083398 H entspr. 3,77% H.

II. 0,2035 Grm. mit Soda und Salpeter in einer Glasröhre verbrannt lieferten 0,3240 S BaO_4 = 0,0445 S entspr. 21,9% S.

III. Zur Stickstoffbestimmung, die nach der Dumasschen Methode ausgeführt wurde, dienten 0,2965 Grm. der Substanz und diese lieferten 6,7 Theilstr. des graduirten Glasrohres, entspr. 16,875 Cub. centim. *N* bei 24,5° Cels. des umgebenden Wassers und 761,5 Millim. Luftdruck. Das Volumen auf einen Normalbarometerstand und 0° Cels. reduzirt war identisch mit 0,01875 Grm. N entspr. 6,2% N.

IV. In gleicher Weise lieferten 0,2785 Grm. Substanz 0,01716 N entspr. 6,16% N.

V. 0,2195 Grm. gaben ferner mit chroms. Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer 0,3840 CO_2 = 0,10456 C entspr. 47,6% C und 0,0745 H_1O = 0,00827 H entspr. 3,7% H.

VI. Bei der S-Bestimmung mit Soda und Salpeter im Tiegel gaben 0,2565 Grm. Substanz 0,409 S BaO_4 = 0,05617 S entspr. 21,08% S.

VII. 0,1740 Grm. der Substanz gaben, mit Cu O, vorgel. Pb. Chr. und metall. und schliessl. im O-Strome verbr. 0,3015 CO_2 = 0,0822 C entspr. 47,2% C und 0,0645 H_2O = 0,0716 H = 4,115% H.

Diese Resultate stimmen für die Formel $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$.

	Ber.	Gefunden.
C_{18}	= 216 — 47,8	47,9 — 47,6 — 47,2
H_{16}	= 16 — 3,4	3,77 — 3,7 — 4,11
N_2	= 28 — 6,17	— 6,12 — 6,16 —
S_3	= 96 — 21,23	— 21,9 — 21,08 —
O_6	= 96 — 21,23	— — —
	452,0 — 100,0.	

Die Substanz von dieser Zusammensetzung hat folgende Eigenschaften: Sie ist in H_2O und kaltem Weingeist so gut wie unlöslich, dagegen leicht löslich in heissem Alkohol. Auch in Säuren und Akalien ist sie unlöslich. Aus heisser, alkoholischer Lösung krzstallisirt die Substanz in rhombischen Blättchen, die microscopisch aus Rhomboedern mit zwei diametral sich gegenüberstehenden, abgestutzten Seitenkanten bestehen. Verschiedene Bereitungen der Krystalle zeigten immer einen gleichen, constanten Schmelzpunkt, der bei 98,5° Cels. liegt.

Das schon oben erwähnte grünliche Filtrat von den vorhin beschriebenen Krystallen enthielt Spuren freier Schwefelsäure und roch merklich nach Nitrobenzol, und zwar um so stärker, je länger auf dem Wasserbade erwärmt worden war. Beim Eindunsten desselben blieb ein „Spuren von Krystallen zeigenden“ Syrup zurück, der noch so lange erwärmt wurde, bis keine Salpetersäure mehr zu bemerken war. Sodann wurde der Rückstand in Wasser gelöst, und da die Lösung stark sauer reagirte, mit kohlens. Baryum neutralysirt. Dieses so gewonnene

Baryumsalz krystallisirte in kleinen, warzenförmig gruppirten Nadeln, und gab in geeignetem Zustande zur Analyse verwendet, folgende Resultate:

I. 0,2930 Grm. des Salzes (bei 120° getr.) gaben mit chroms. Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrant, 0,2855 CO_2 gleich 0,077818 C entspr. 26,5% C und 0,0485 $H_1O = 0{,}00538$ H entspr. 1,7% H.

II. Zur Baryumbestimmung wurden verwendet 0,3175 Grm. des getr. Salzes und diese gaben im Tiegel mit Schwefelsäure 0,1365 $SBaO_4 = 0{,}08002$ Ba = 25,19% Ba.

III. 0,5275 Grm. gaben ferner mit Soda und Salpeter im Tiegel innig gemischt und verbrannt 0,4535 $SBaO_4 = 0{,}0623$ S entspr. 11,8% S.

Diese Resultate stimmen für die Formel des Nitrosulfobenzolsauren Barium:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4(NO_2)2\\(SO_2)2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2.$$

	Ber.	Gefunden.
C_{12}	= 144 — 26,61	26,5
H_8	= 8 — 1,47	1,7
N_2	= 28 — 5,17	—
S_2	= 64 — 11,83	11,8
Ba	= 136 — 25,3	25,19
O_{10}	= 160 — 29,56	—
	541 100,0.	

Nach diesen Resultaten wirkt also rauchende Salpetersäure auf benzylschweflige Säure etwa nach folgender Gleichung:

$$5(C_6H_6SO_2)+5\,NHO_3=C_{18}H_{16}N_2S_3O_6+C_6H_4(NO_2)\left\{\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O$$

$$+\{C_6H_5(NO_2)+4(H_2O)+SH_2O_4+NO_2+3O\}.$$

Wahrscheinlich aber ist es die salpetrige Säure NHO_2, die mit benzylschweflige Säure die schön krystallisirbare Substanz erzeugt nach der Gleichung:

$$3\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\SO_2\\H\end{matrix}\right\}=C_{18}H_{18}S_3O_6+2\,NHO_2=C_{18}H_{16}(N_2)S^3O_6$$

$$+2H_2O.$$

Leider war es mir nicht möglich wegen Mangel an Material wie an Zeit, über die Constitution dieser Verbindung weitere und genauere Untersuchungen anzustellen, indessen sei hier nur noch bemerkt, dass auch Gries*) eine derartige Wirkung von salpetriger Säure auf Anilin nachgewiesen hat.

Ausser rauchender Salpetersäure habe ich noch untersucht die Einwirkung von Brom und Chlor auf benzylschweflige Säure.

Es wurde zu diesem Zwecke benzylschweflige

---

*) Ann. 113, 337.

Säure tropfenweise mit Brom versetzt, wobei sofort die braune Farbe des Broms verschwand und gleichzeitig eine gelinde Erwärmung eintrat. Als kein Brom mehr aufgenommen wurde, trennte ich die oelige Flüssigkeit von dem darüberstehenden Wasser, in welchem, nachdem daraus das freie Brom durch Schütteln mit Aether vollends entfernt, Bromwasserstoff nachzuweisen war. Die Säure dagegen wurde durch Waschen mit Wasser gereinigt, in Aether gelöst, nach Verdunstung des Aethers über Kalistückchen und Schwefelsäure gestellt, und sodann zur Analyse verwendet:

I. 0,3385 Grm. der Brom-Verbindung gaben mit Kalk verbrannt 0,2880 Ag Br. = 0,1228 Br. = 36,2% Br.

II. Ferner lieferten 0.3280 Grm. des Products 0,2810 Ag Br. = 0,1196 Br. entspr. 36,4% Br.

Dies stimmt zur Formel $C_6 H_5 (Br) SO_2$.

Ber.		Gefunden.
C_6	= 72 — 32,56	
H_5	= 5 — 2,3	Br = 36,4; 36,2%
Br	= 80 — 36,2	
S	= 32 — 14,4	
O_2	= 32 — 14,4	
	221 100,0	

In der Meinung, dass im Radikal Phenyl ein Atom H durch Brom ersetzt sei, wodurch nämlich die Säure ihre Eigenschaft und ihre Natur als solche

behalten hätte, suchte ich die Säure durch Behandeln mit concentrirtem Ammoniak ins Ammoniumsalz überzuführen, erhielt aber hierbei nicht das Ammoniumsalz, sondern Sulfobenzolamid

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Die durch Behandeln mit Ammoniak erhaltene Verbindung ist in heissem Alkohol und Wassr leicht löslich, krystallysirt aus wässeriger Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen, die genau bei 149° Celsius schmelzen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1515 Grm. Substanz lieferten mit chroms. Blei und vorgelegtem metall. Kupfer verbrannt 0,2555 $CO_2 = 0{,}06968$ C entspr. 45,9% C und 0,0730 H $\Theta = 0{,}00801$ H entspr. 5,3% H.

II. 0,1330 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk verbrannt, in Form von Ammoniak 0,011507 N entspr. 8,6% N.

Dies stimmt für die Formel des Sulfobenzolamids $C_6H_7SO_2N$:

	Ber.	Gefunden.
C_6	= 72 — 45,8	45,9
H_7	= 7 — 4,5	5,3
N	= 14 — 8,8	8,6
S	= 32 — 20,4	
O_2	= 32 — 20,4	
	157 100,0.	

Demgemäss wurde also in der benzylschwefligen Säure das Atom H ausserhalb des Radikals durch Brom ersetzt, so dass daraus ein dem Sulfobenzolchlorür analoges Sulfobenzolbromür resultirte nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} SO_2 + 2\,Br = HBr + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Br \end{matrix}\right\} SO_2$$

Sulfobenzolbromür.

In derselben Weise wird auch die benzylschweflige Säure durch Behandeln mit PCl_5 grösstentheils in Sulfobenzolchlorür übergeführt, woraus man den Schluss ziehen kann, dass der benzylschwefligen Säure die Molekularformel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} SO_2$$

und nicht:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO \\ H \end{matrix}\right\} O$$

zukömmt.

Was nun schliesslich noch die Darstellungsweise der benzylschwefligen Säure betrifft, so ist diese neue Methode mit Natriumamalgam nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + 2\,Na\,Hg = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} SO_2 + NaCl + Hg$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ Na \end{matrix}\Big\}SO_2 + HCl = \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\Big\}SO_2 + NaCl$$

viel ergiebiger und leichter ausführbar als die mi
Zinkaethyl von Kalle.

Von den 200 Grm. des angewendeten Sulfo
benzolchlorürs erhielt ich 75 Grm. benzylschwefligs
Säure, also $^2/_3$ der theoretischen Ausbeute.

Wie Kalle, so erhielt auch ich ausser der ben
zylschwefligen Säure als sekundäres Zersetzungs
product noch ein süsslich riechendes Oel von gelb
bräunlicher Farbe, das in Wasser unlöslich ist, vo
Aether und Alkohol dagegen leicht gelöst wird
Rauchende Schwefelsäure färbt es erst grün, dann
braun. Ueber die Entstehungsart sowie über die
wirkliche Zusammensetzung kann ich augenblick
lich noch nichts Bestimmtes mittheilen. Bessere
Resultate erhält man bei der Behandlung von Sulfo
toluolchlorür, in wasser- und alkoholfreiem
Aether gelöst, mit Natriumamalgam. Die so ge
wonnene toluolschweflige Säure krystallisirt in
hübschen, seideglänzenden Blättern, die bei 85°
Celsius schmelzen.

VITA.

Natus sum Henricus Ostrop Buër. in Guestphaliae vico die XVIII. m. Jan. a. MDCCCXLI. patre Guilelmo et matre Maria, e gente Koenig, quos adhuc viventes pio gratoque animo veneror.

Primis literarum elementis imbutus per octo annos gymnasium Coesfeldiense et Ricklinghusianum frequentavi. Auctumno anni LXII. maturitatis testimonio instructus almam academiam Monasteriensem adii et a V. C. Winiewskio, rectore magnifico in civium academicorum numerum receptus sum, studio rerum naturalium operam daturus. Duo semestria Monasterii moratus ad Ludovicam-Maximilianeam almam literarum universitatem me contuli Monachum, unde post tria semestria Gryphiswaldensem transmigravi, ubi Ill. Baier, t. t. rector magnificus civibus academicis me adscripsit. Per septem semestria audivi disserentes:

de chemia: Ill. Inst. de Liebig, Cel. Aug. Vogel, Exp. Volhard; Ill. Limpricht, Cel. Schwanert, Exp. Otto.

De physice: Ill. Hittorf; Ill. Jolly, Cel. de Bezold; Ill. de Feilitzsch.

De mineralogia: Ill. Hosius; Ill. Hünefeld.

De zoologia: Altum, de Siebold.

De botanice: Exp. Nitschke.

De mathesi: Ill. Heiss, Seidel, Cel. de Betzold; Ill. Grunert.

De astronomia et meteorologia: Ill. Heiss; Lamont, Exp. Carl.

De philologia et historia: Ill. Schwerdt, Exp. Reinke; Ill. Giesebrecht et Cornelius.

De philosophia: Ill. Stoeckl, Prantl; Baier.

In laboratorio chemico duces mihi fuerunt:

Ill. Aug. Vogel; Ill. Limpricht, Cel. Schwanert, Exp. Otto.

Quibus viris maxime de me meritis gratias ago quam maximas.

THESES.

I.

Quantum ex agro consumitur, tantum ei reddendum est, ne ubertatem amittat.

II.

Facultas efficiendi (Wirkungsfähigkeit) non confundenda est cum vi quae dicitur vivens (mv^2).

III.

Lapidum meteoricorum origo cosmica.

IV.

Fluctum galvanicum numquam fieri sine effectu chemico.

V.

Formula „Sulfobenzidi“ typica cum $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}$ *tum* $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}$ *scribi potest.*

VI.

Descensionis theoria omnino reiicienda est.

Da der Druck des zweiten Bogens in meiner Abwesenheit besorgt wurde, so sind einige Irrthümer übersehen worden, die hiermit ihre Berichtigung finden mögen:

S. 17, Z. 6 v. u.: H_2O statt H_2G.

S. 20, Z. 5: gegen Natriumamalgam statt gegen verschiedene Reagentien.

S. 20, Z. 10 u. S. 21, Z. 14: im Sulfobenzolchlorür statt in Sulfob.

S. 23, Z. 5 u. f.: benzolschweflige statt benzylschw.

S. 23 in der letzten Kalle'schen Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_2 \text{ statt } \left.\begin{matrix} C_6H_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_5.$$

S. 24, Z. 10 v. o.: erkennbar statt erkenntbar.

S. 26, Z. 1 v. o.: lieferten statt lieferte.

S. 26, Z. 12 v. u.: erwärmt statt gemärmt.

S. 27, Z. 1 u. 19 v. o.: ist hinter Kupfer „verbrannt" einzuschalten.

S. 27, Z. 4 v. u.: vorgel., chroms. Blei u. metall. Kupfer statt vorgel. Pb. chr. und metall.

S. 28, Z. 1 v. u.: neutralisirt statt neutralysirt.

S. 29, Z. 7 v. o.: H_2O statt H_1O.

S. 29, Z. 6 v. o.: verbrannt statt verbrant.

S. 29 unten:

$$\left.\begin{matrix} 2(C_6H_4(NO_2)) \\ 2(SO_2) \\ Ba \end{matrix}\right\} O_2 \text{ statt } \left.\begin{matrix} (C_6H_4(NO_2))2 \\ (SO_2)2 \\ Ba \end{matrix}\right\} O_2.$$

S. 29 unten: $Ba = 137 - 25{,}36$ statt $Ba = 136 - 25{,}3$.

S. 30 in der ersten Gleichung:

$6\,NHO_3$ und $+\ 2\,(NO_2)$ statt $5\,NHO_3$ und $+\ NO_2$.

S. 30 in der zweiten Gleichung:

$C_{18}\,H_{16}\,N_2\,S_3\,O_6$ statt $C_{18}\,H_{10}\,(N_2)\,S_3\,O_6$.

S. 32 Analyse I.: H_2O statt HO.

S. 33 in der letzten Gleichung:

$Na_2\,Hg$ statt $2\,Na\,Hg$.

S. 34, Z. 5 v. u.: freiem statt freien.

S. 35, Z. 1: Bueri statt Buer.